

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Juli 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/051745 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01B 15/00**

Orlsetter 30, 79618 Rheinfelden (DE). **LATTICH, Jürgen**; Neugasse 41, 61130 Nidderau (DE). **OVERDICK, Ralph**; Brückenstrasse 3, 65719 Hofheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12446

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Oktober 2001 (26.10.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NO, PL, SI, SK.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 65 953.5 23. Dezember 2000 (23.12.2000) DE

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

(71) Anmelder: **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: **JAKOB, Harald**; Meerholzer Strasse 1, 63594 Hasselroth (DE). **HESSBERGER, Waldemar**; Drosselweg 6, 63755 Alzenau (DE). **KAISER, Lothar**; Im

(54) Title: METHOD FOR INCREASING THE INNER STABILITY OF SODIUM PERCARBONATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERHÖHUNG DER INNEREN STABILITÄT VON NATRIUMPERCARBONAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for increasing the inner stability of encapsulated and non-encapsulated sodium percarbonate. According to the invention, particulate, dry sodium percarbonate is treated for at least 2 minutes at a temperature of 70 to 120 °C and during the treatment, the air surrounding the particles is exchanged, in order to maintain or reduce humidity.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Erhöhung der inneren Stabilität von umhülltem und nicht-umhülltem Natriumpercarbonat. Erfindungsgemäß wird teilchenförmiges, trockenes Natriumpercarbonat mindestens 2 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 120 °C behandelt, wobei die die Teilchen umgebende Luft während der Behandlung ausgetauscht wird, um die Feuchte konstant zu erhalten oder zu erniedrigen.

WO 02/051745 A2

## Verfahren zur Erhöhung der inneren Stabilität von Natriumpercarbonat

### Beschreibung

5 Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Erhöhung der inneren Stabilität von Natriumpercarbonat. Unter den Begriff „Natriumpercarbonat“ wird nachfolgend sowohl nicht-  
umhülltes teilchenförmiges Natriumpercarbonat als auch mit  
einer oder mehreren stabilisierend wirkenden Hüllschichten  
10 umhülltes teilchenförmiges Natriumpercarbonat verstanden.

Die Sicherheit bei der Lagerung von Natriumpercarbonat in Schüttgutbehältern erfordert aufgrund der selbstzersetzlichen Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit. Um einen exothermen Zerfall von Natriumpercarbonat zu Soda,  
15 Wasser und Sauerstoff zu vermeiden, wurden von der Fachwelt große Anstrengungen unternommen, Natriumpercarbonat mit einer möglichst hohen Lagerstabilität zu erzeugen.

Der Begriff Natriumpercarbonat im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren umfasst sowohl nicht-umhülltes  
20 Natriumpercarbonat, das nach einem beliebigen Verfahren hergestellt wurde, beispielsweise nach einem Kristallisations- oder einem Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren, als auch umhülltes Natriumpercarbonat mit einer oder mehreren stabilisierenden  
25 Hüllschichten, wobei die Hüllschichten eine oder mehrere stabilisierend wirkende Komponenten enthalten können, wie beispielsweise Alkalisulfate, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Wasserglas, Borate und Perborate, Magnesiumsulfat, Magnesiumsalze von Carbonsäuren.

30 Es ist bekannt, Natriumpercarbonat zum Zwecke der Stabilisierung des Produktes in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen, wie Zeolithen, mit einer oder

- mehreren stabilisierend wirkenden Hüllschichten zu umgeben, jedoch hat diese Umhüllung nur einen begrenzten Einfluss auf die selbstzersetzlichen Eigenschaften von Natriumpercarbonat. Die selbstzersetzlichen Eigenschaften lassen sich in gewissem Umfang durch den Einsatz von Stabilisatoren, wie Mg-Salzen und Wasserglas, bei der Herstellung von Natriumpercarbonat zwar vermindern, jedoch ist eine weitere Stabilitätserhöhung wünschenswert, um die Lagerfähigkeit von Natriumpercarbonat zu verbessern.
- 10 Die JP-Offenlegungsschrift 57-42510 lehrt ein Verfahren zur Lagerung von Natriumpercarbonat, wobei im Lagerbehälter bei einer relativen Feuchtigkeit von höchstens 70 % Kühlluft mit einer Temperatur, die maximal in Höhe normaler Raumtemperatur liegt, zugeführt wird und bei der Kühlung
- 15 der Natriumpercarbonatteilchen gleichzeitig die Atmosphäre im Lagerbehälter durch die jeweilige Kühlluft ersetzt wird. Ziel dieses Verfahrens ist es, Natriumpercarbonat, das mit erhöhter Temperatur aus einem Trockner in den Lagerbehälter überführt wird und sich damit in einer Atmosphäre mit hoher
- 20 relativer Luftfeuchtigkeit befindet, zu stabilisieren. Durch das Durchleiten von Kühlluft durch das im Silo gelagerte Produkt kommt es zu einer Abkühlung des Siloinhalts und gleichzeitig wird der Wassergehalt herabgesetzt. Auf diese Weise werden die Lagerfähigkeit bei
- 25 erhöhter Luftfeuchte erhöht und die Neigung zum Zusammenklumpen vermindert. Es besteht aber dennoch Bedarf an einer weiteren Stabilitätserhöhung. Diesem Dokument lassen sich aber keine Anregungen entnehmen, wie die innere Stabilität, gemessen beispielsweise durch den sogenannten
- 30 TAM-Wert, weiter erhöht werden kann.

Das EP-Patent 0 396 175 B1 richtet sich auf ein Verfahren zur Haltbarmachung von Natriumperboratmonohydrat-Körnchen, das in einem dichten Raum zwischen 10 und 65 °C in loser Schüttung gelagert wird. Hierbei wird während der gesamten

35 Dauer der Lagerung trockene Luft durch das Lagergut

geleitet. Der Taupunkt der trockenen Luft soll hierbei insbesondere unterhalb  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Menge an trockener Luft zwischen 1 und  $8\text{ Nm}^3/(\text{h} \cdot t_{\text{NaPb}})$  liegen. Dieses Dokument gibt keine Anregung, das Verfahren auch auf die Lagerung  
5 von Natriumpercarbonat zu übertragen. Nachteile dieses Verfahrens sind, dass während der gesamten Lagerzeit trockene Luft mit einem sehr niedrigen Taupunkt in großer Menge durch das Lagergut geleitet werden muss. Hinweise, ob die innere Stabilität erhöht wird, lassen sich dem Dokument  
10 nicht entnehmen.

Die innere Stabilität von nicht-umhülltem und umhülltem Natriumpercarbonat lässt sich durch den sogenannten TAM-Wert darstellen, wobei die Stabilität mit abnehmendem TAM-Wert zunimmt. Bei dem TAM-Wert handelt es sich um eine  
15 mikrokalorimetrische Bestimmung der Energiefreisetzung bei der Lagerung, bestimmt mittels TAM® Thermal Activity Monitor der Fa. Thermometric AB, Järfälla (SE). Eine gute Lagerfähigkeit wird durch einen niedrigen TAM-Wert dargestellt - vorzugsweise sollte der TAM-Wert unter  $10\text{ }\mu\text{W/g}$   
20  $\mu\text{W/g}$  und insbesondere unter  $8\text{ }\mu\text{W/g}$  liegen.

Aufgabe der Erfindung ist es demgemäß, ein Verfahren bereitzustellen, womit die innere Stabilität von Natriumpercarbonat gegenüber jener erhöht werden kann, welche im Rahmen eines üblichen Herstellungsverfahrens,  
25 umfassend die Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Soda und Trocknung des teilchenförmigen Produkts, erhalten wird. Gemäß einer weiteren Aufgabe sollte das Verfahren in einfacher Weise durchführbar sein; gemäß einer wünschenswerten aber nicht obligatorischen Aufgabe sollte  
30 das Verfahren in Vorrichtungen durchführbar sein, welche ohnehin im Rahmen des Herstellverfahrens zur Anwendung gelangen.

Diese Aufgabe sowie weitere Aufgaben, wie sie sich aus der folgenden Beschreibung ergeben, werden durch das  
35 erfindungsgemäße Verfahren gelöst. Gegenstand der Erfindung

ist somit ein Verfahren zur Erhöhung der inneren Stabilität von Natriumpercarbonat, umfassend eine Nachbehandlung von umhülltem oder nicht-umhülltem teilchenförmigen Natriumpercarbonat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass  
5 man das teilchenförmige trockene Natriumpercarbonat mindestens 2 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 120 °C behandelt, wobei die die Teilchen umgebende Luft zum Zwecke der Konstanthaltung oder Erniedrigung der Feuchte während der Behandlung ausgetauscht wird. Die  
10 Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die thermische Behandlung des teilchenförmigen Natriumpercarbonats bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 95 °C, insbesondere  
15 von 85 bis 95 °C, durchgeführt. Die Behandlungsdauer liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Minuten, insbesondere 10 bis 60 Minuten. Bei einer Temperatur oberhalb 95 bis 120 °C liegt die Behandlungsdauer im unteren Bereich. Der Fachmann wird durch orientierende Versuche die optimalen  
20 Bedingungen ermitteln; diese hängen von der Art der Herstellung als auch von der Feuchte der Luft und der Intensität des Luftaustauschs ab.

Entgegen der allgemein vorherrschenden Meinung, wonach der Aktivsauerstoffgehalt von Natriumpercarbonat bei  
25 zunehmender Temperatur und Einwirkungszeit absinkt und deshalb solche Bedingungen möglichst vermieden werden, wurde überraschenderweise gefunden, dass unter den erfindungsgemäßen Bedingungen der Aktivsauerstoffgehalt nahezu konstant bleibt, gleichzeitig aber der TAM-Wert  
30 deutlich absinkt, wodurch die innere Stabilität erhöht und die Lagerbeständigkeit verbessert werden. Es wird angenommen, dass diese Stabilisierung u.a. darauf zurückzuführen ist, dass Störstellen im Gitter abgebaut werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf teilchenförmiges Natriumpercarbonat anwenden, das nach einem beliebigen Verfahren hergestellt und/oder umhüllt wurde. Die gängigen Herstellungsverfahren umfassen die

5 Stufe der Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Soda und eine Trocknungsstufe, um das bei der Umsetzung anwesende Wasser abzutrennen.

Beispielhaft wird auf das Kristallisationsverfahren gemäß US-Patent 4,146,571 verwiesen, wobei Wasserstoffperoxid und

10 Soda in einer Kochsalz enthaltenden Mutterlauge umgesetzt werden. Nach der Kristallisation, welche zum Zwecke des Erhalts eines möglichst niedrigen TAM-Wertes in Gegenwart von Mg-Ionen durchgeführt wird, wird das Natriumpercarbonat in einer üblichen Vorrichtung zur Fest-Flüssig-Trennung von

15 der Mutterlauge abgetrennt und dann in einem Trockner, wie einem Wirbelschichttrockner, getrocknet.

Ein alternatives Herstellungsverfahren ist das sogenannte Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren, bei welchem eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wässrige

20 Sodalösung oder Suspension in eine Wirbelschicht gesprüht werden, welche Natriumpercarbonatpartikel enthält, deren Durchmesser kleiner ist als derjenige der herzustellenden Partikel. Während des Einsprühens der in wässrigem Medium befindlichen Reaktionspartner wird Wasser bei einer

25 Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft. Nach Beendigung des Sprühprozesses wird das Wirbelschichtgut abgekühlt. Beispielhaft wird auf das DE-Patent 43 29 205 verwiesen.

Schließlich sind auch Herstellungsverfahren bekannt, wobei

30 eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung auf pulverförmiges Soda aufgebracht wird; auch hier schließt sich an die Umsetzung eine Trocknungsstufe an.

Auch im Falle der Beschichtung von Natriumpercarbonat mit einer Hüllkomponenten enthaltenden wässrigen Lösung, was

meistens in einer Wirbelschicht erfolgt, wird das eingebrachte Wasser in der Wirbelschicht verdampft und auf diese Weise ein umhülltes Natriumpercarbonat erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren setzt demgemäß vorzugsweise an der Stelle ein, wo die gängigen Herstellungs- und Umhüllungsverfahren enden. Demgemäß wird die erfindungsgemäße thermische Behandlung vorzugsweise in einer fluidisierten Schicht durchgeführt, wobei während der Behandlung zur Einstellung und Aufrechterhaltung der Behandlungstemperatur entsprechend aufgeheizte Luft durch die fluidisierte Schicht geleitet wird. Bei der auf die Behandlungstemperatur erwärmten Luft handelt es sich entweder um atmosphärische Luft oder atmosphärische Luft, welche mittels Rauchgasen direkt erwärmt wurde; bevorzugt wird eine Luft mit niedrigem Feuchtegehalt. Unter dem Begriff „fluidisierte Schicht“ werden alle Zustände verstanden, unter welchen die auf Behandlungstemperatur erhitzte Luft durch eine Schicht aus teilchenförmigem Natriumpercarbonat geleitet werden kann. Sofern das Natriumpercarbonat ausreichend granulatförmig ist, kann die Behandlung auch unterhalb des Lockerungspunktes der Schicht erfolgen.

Sofern sich die erfindungsgemäße Behandlung unmittelbar an die Trocknungsstufe des Herstellungsprozesses anschließt und diese in einer Wirbelschichtvorrichtung erfolgt, wird die erfindungsgemäße Behandlung zweckmäßigerweise gleichfalls unmittelbar im Anschluss an die Trocknungsstufe in einer Wirbelschicht durchgeführt.

Wie sich aus den Beispielen ergibt, ist es durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich, den TAM-Wert von Natriumpercarbonat deutlich zu erniedrigen; üblicherweise liegt die Erniedrigung im Bereich von 20 bis 50 % des Ausgangswerts, teilweise auch darüber.

Die Figur zeigt den Verlauf der TAM-Messung von Natriumpercarbonat, das bei unterschiedlicher Temperatur in einer Laborwirbelschichtanlage nachbehandelt wurde. Die TAM-Messung erfolgte mittels des Thermo-Aktivator-Monitors der Fa. Thermometric AB, Spjutvägen 5a, S-175 61, Järfälla; die Messung erfolgte während 48 h Lagerung bei 40 °C in einer Messküvette.

Wesentliche Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, dass in einfacher Weise die innere Stabilität, ausgedrückt durch den TAM-Wert, erhöht werden kann. In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die thermische Behandlung in einer fluidisierten Schicht, wie sie bereits im Rahmen einer Trocknung als letzter Stufe eines Herstellungs- oder Beschichtungsverfahrens zur Anwendung gelangt.

#### **Beispiele 1 bis 5**

Erfindungsgemäße Behandlung von mit Natriumsulfat beschichtetem Natriumpercarbonat. Das erfindungsgemäße Verfahren wurde in einem Laborwirbelschichttrockner durchgeführt. Zur Erzeugung der Wirbelschicht wurde entsprechend aufgewärmte atmosphärische Luft verwendet; es wurde jeweils 1 h thermisch behandelt. Die Temperaturen der Wirbelschicht, die Aktivsauerstoffwerte (Oa %), die mittels einer IR-Waage bestimmten Werte für den Gewichtsverlust (Gew.-%) sowie die ermittelten TAM-Werte folgen aus der Tabelle.



Tabelle:

Nr.	T (°C)	Oa (%)	Gew.-Verlust (%) (IR-Waage)	TAM-Wert (µW/g)
Start		13,7	1,3	10,6
1	80	13,7	1,0	9,3
2	85	13,7	0,8	8,1
3	90	13,6	1,0	7,3
4	95	13,5	1,1	6,3
5	100	13,0	1,5	4,8

**Beispiel 6**

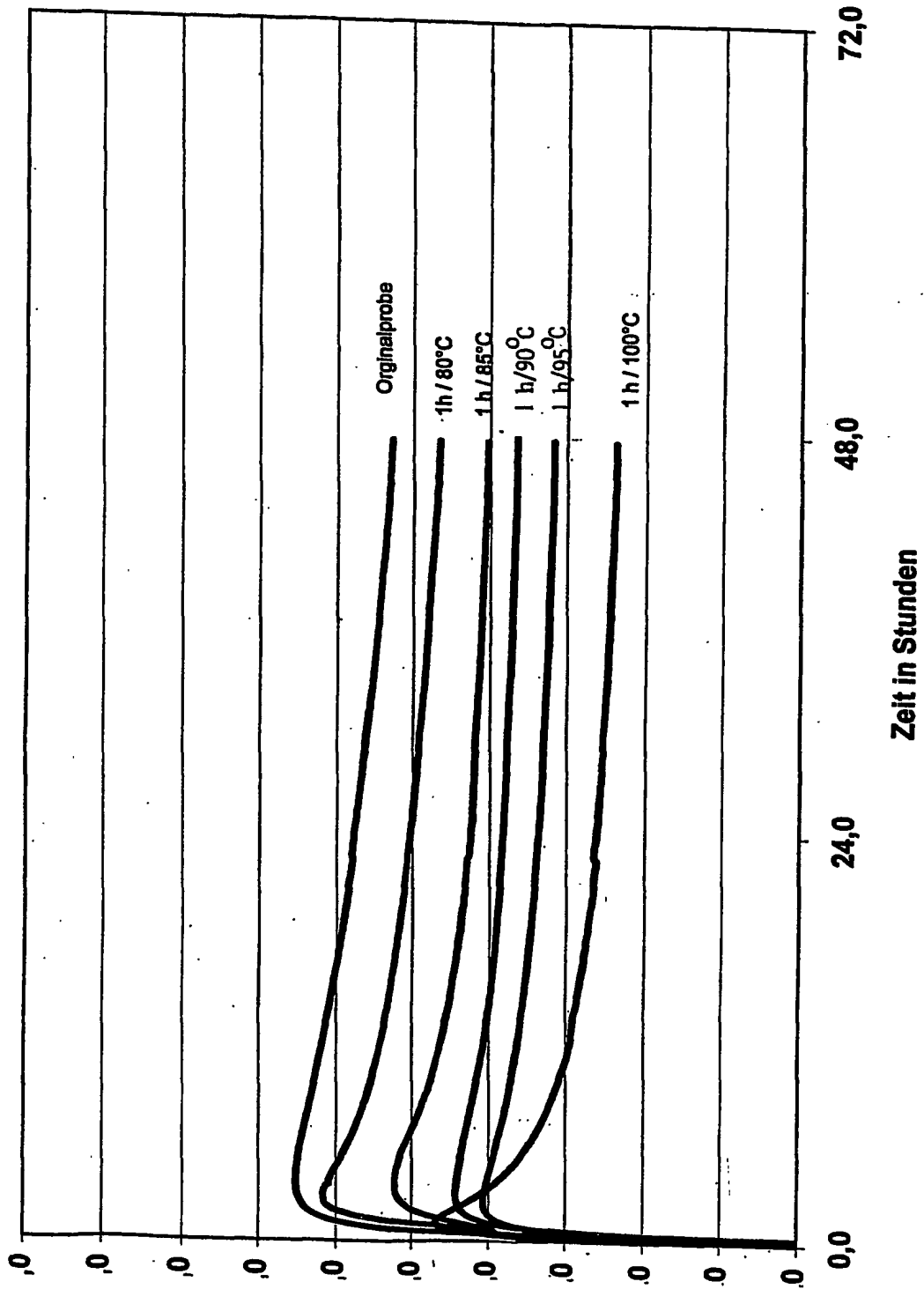
Ein in einer Labor-Wirbelschicht-Sprühgranulationsanlage  
5 erzeugtes nicht-umhülltes Natriumpercarbonat-  
Wirbelschichtgranulat mit einem Oa-Wert von 13,5 % und  
einem TAM-Wert von 7,5 µW/g wurde in einer Wirbelschicht-  
erfindungsgemäß behandelt: Nach Eintrag des Granulats in  
den Wirbelschichttrockner wurde zunächst eine  
10 Wirbelschichttemperatur von 100 °C eingestellt, diese stieg  
aber für einen Zeitraum von 2 Minuten auf 120 °C. Nach  
Versuchsende wies das Produkt einen Oa-Gehalt von 13,58  
Gew.-% und einen TAM-Wert von 5,5 µW/g auf.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der inneren Stabilität von Natriumpercarbonat, umfassend eine Nachbehandlung von umhülltem oder nicht-umhülltem teilchenförmigen Natriumpercarbonat,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man das teilchenförmige trockene Natriumpercarbonat mindestens 2 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 120 °C behandelt, wobei die die Teilchen umgebende Luft zum Zwecke der Konstanthaltung oder Erniedrigung der Feuchte während der Behandlung ausgetauscht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 95 °C, insbesondere 85 bis 95 °C, durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Behandlung während einer Dauer im Bereich von 5 bis 60 Minuten, insbesondere 10 bis 60 Minuten, durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Behandlung in einer fluidisierten Schicht durchführt, wobei auf die Behandlungstemperatur erwärmte atmosphärische oder mittels Rauchgasen direkt erwärmte atmosphärische Luft durch die fluidisierte Schicht durchgeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Behandlung unmittelbar im Anschluss an  
eine sich an die Herstellung und/oder Umhüllung von  
5 Natriumpercarbonat anschließende Trocknungsstufe in  
einer Wirbelschicht durchführt.

1/1



Figur

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C01B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 193 977 A (KIKUCHI MINORU ET AL) 18 March 1980 (1980-03-18) column 1, line 57 -column 2, line 11 claim 1	1,3,4
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 198006 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1980-10367C XP002194201 & JP 54 163906 A (KAO SOAP CO LTD), 27 December 1979 (1979-12-27) abstract	1,3,5
Y	----- -/--	2,4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2002

Date of mailing of the international search report

26/04/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 020 148 A (ZEH PETER H ET AL) 26 April 1977 (1977-04-26) column 1, line 35 -column 3, line 6 example	2,4
A	----- EP 0 396 175 A (INTEROX CHIMICA SPA) 7 November 1990 (1990-11-07) cited in the application column 1, line 27 -column 2, line 9 -----	1

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4193977	A	18-03-1980	JP 1282441 C	27-09-1985
			JP 54043199 A	05-04-1979
			JP 60006881 B	21-02-1985
			DE 2839430 A1	22-03-1979
			FR 2402624 A1	06-04-1979
			GB 2004260 A , B	28-03-1979
<hr/>				
JP 54163906	A	27-12-1979	JP 1081892 C	29-01-1982
			JP 56021797 B	21-05-1981
<hr/>				
US 4020148	A	26-04-1977	BE 844168 A1	17-01-1977
			CA 1070085 A1	22-01-1980
			DE 2631918 A1	03-02-1977
			ES 449842 A1	16-08-1977
			FR 2318106 A1	11-02-1977
			IT 1062527 B	20-10-1984
			JP 52021000 A	17-02-1977
			NL 7607868 A	18-01-1977
<hr/>				
EP 0396175	A	07-11-1990	IT 1230143 B	14-10-1991
			AU 630947 B2	12-11-1992
			AU 5452190 A	08-11-1990
			DE 69002859 D1	30-09-1993
			DE 69002859 T2	17-03-1994
			EP 0396175 A1	07-11-1990
			JP 2941354 B2	25-08-1999
			JP 3028113 A	06-02-1991
			US 5152961 A	06-10-1992